

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-161710

(43)Date of publication of application : 22.07.1986

(51)Int.Cl.

H01L 21/205
H01L 21/263

(21)Application number : 60-003003

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 11.01.1985

(72)Inventor : ITO NAOYUKI

SHIMOBAYASHI TAKASHI

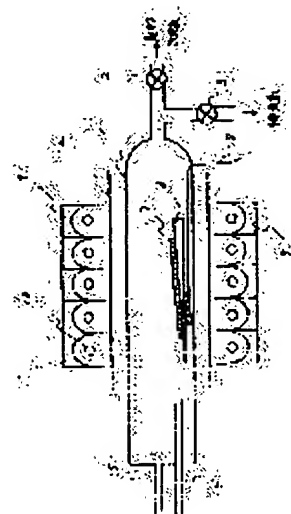
OKAMOTO NORIHISA

(54) MANUFACTURE OF COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To heat homogeneously and locally only a substrate by heating the substrate set on a susceptor made of transparent quartz by a lamp having a parabolic reflection surface.

CONSTITUTION: A reaction pipe 1 made of transparent quartz is connected with a waste gas disposal system and an exhaust system through valves 2 and 3. Hydride and organometallic compound diluted by a carrier gas, and alkyl compound are supplied to the reaction pipe 1 through raw material gas introducing pipes 4 and 5. A substrate 7 is set on a susceptor 6 made of transparent quartz. A light from an emitter 10 heats the substrate 7 after being reflected by a parabolic mirror 11.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-161710

⑤ Int.Cl.

H 01 L 21/205
21/263

識別記号

庁内整理番号

7739-5F

⑬ 公開 昭和61年(1986)7月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 化合物半導体薄膜の製造法

⑮ 特 願 昭60-3003

⑯ 出 願 昭60(1985)1月11日

⑰ 発 明 者 伊 藤 直 行 諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内
⑰ 発 明 者 下 林 隆 諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内
⑰ 発 明 者 岡 本 則 久 諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内
⑰ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
会社
⑰ 代 理 人 弁理士 最 上 務

明 細 書

1. 発明の名称

化合物半導体薄膜の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 透明石英を用いた反応管内へ有機金属化合物及び、水素化合物を気体にて導入し、熱分解させることにより化合物半導体薄膜を形成する有機金属気相熱分解法(MOCVD法)において、透明体サセプターに、化合物半導体薄膜を形成するべき基板をセットし、該基板の加熱源として光を用いることを特徴とした化合物半導体薄膜の製造法。

(2) 加熱用の光発生源と、透明石英製反応管の間に該反応管と同じ光学特性を有する透明フィルターを一層もしくはそれ以上入れることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造法。

(3) 加熱用の光発生源が、放物面状の反射面を

有するランプの組み合わせにより構成されていることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造法。

(4) 透明体サセプターが、石英、水晶、サファイアであることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体薄膜の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、化合物半導体の薄膜製造法のひとつである、有機金属気相熱分解法(MOCVD法)に関する。

〔従来の技術〕

MOCVD法は良質の化合物半導体薄膜を製造する方法として近年多くの注目を集め、主としてⅢ-Ⅴ族、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体について研究がなされている。MOCVD法では、通常、適当な温度に加熱した基板を有する透明石英製の反応炉内に、キャリアーガスで希釈したⅢ族(Ⅱ族)の有機金属化合物とⅤ族(Ⅵ族)の水素化合物または

アルキル化合物を導入し、基板近傍で両者が反応することにより、基板上への薄膜形成を行なう。

基板の加熱を行なうには、透明石英製反応管の周囲に設けた抵抗線加熱炉（例えば電気学会研究会資料 S S D 8 3 - 1 6 6 参照）、または、高周波加熱炉（例えば J. Crystal Growth 59 (1982) 148. 参照）などが一般に用いられている。この場合、基板は熱伝導性のよいカーボンを加工して形成したサセプター上にセットされ加熱炉からの輻射熱及びサセプターからの熱伝導によって加熱される。特殊な例としては、カーボン製サセプターの内部に抵抗発熱体を内蔵したものもある。（例えば昭和59年度春季応用物理学会講演予稿集29 a - c - 8 参照）
〔発明が解決しようとする問題点〕

良質の化合物半導体薄膜を製造しようとする場合、基板のみが加熱されることが望ましい。一般に有機金属化合物は反応性が高いため、加熱によって容易に反応する。このため基板加熱の際原料ガスの温度が上昇すると、気相中で熱分解反応が

M O C V D 法により大型基板上に化合物半導体薄膜を形成しようとするためには、基板温度が基板上において一定となる必要がある。反応管の周囲から加熱すればサセプターの周辺部は中央部より高温となり、高周波加熱においては、高周波コイルの中心部と外周とでは電磁誘導の効果が異なるため、サセプター中央部が高温となる。

発熱体をサセプター内部に内蔵しても、同一基板内で、発熱体に近い部分と離れた部分で温度差を生じる。サセプターの中心部と周辺部で厚みを変えることにより、基板上での温度分布を減少させる試みもなされているが、従来技術においては、基板の温度分布をなくすことは困難であった。

このため大型基板上に均一な膜厚、膜質の化合物半導体薄膜を形成すること、また均一にドーピングすることが難しかった。

一方、従来技術において用いられるカーボンサセプターは、表面保護と、サセプターから薄膜への不純物混入を避けるために SiO によるコーティングが施されている。ピンホールやクラックの

進行し、化合物半導体の微粒子が形成される。この様にして生じた微粒子は基板上に薄膜形成をしようとする時、薄膜の成長とともに膜内部にとり込まれるために形成される薄膜の結晶性及び表面モロロジーを著しく劣化する。II-VI 族化合物半導体薄膜を製造する場合には気相中での反応は特に顕著である。基板表面及びその近傍だけを加熱することによって気相中での微粒子形成が抑制でき良質の化合物半導体薄膜の製造が可能となる。従来法においては、このような状況を設定するのが極めて難しい。それは次の様な理由による。①反応管の周囲から抵抗加熱炉により加熱した場合には、反応管内壁の温度が上昇するため、原料ガスが加熱されてしまう。②高周波加熱炉又は、サセプターに内蔵した抵抗発熱体による加熱の場合、サセプターを介して基板を加熱するため、サセプター近傍の原料ガスが加熱される。更に後者の場合は、サセプター内部に入れた発熱体が原料ガスと接触しない様にする必要があり、サセプターの加工及び固定方法が煩雑になる。

ない SiO コーティングを行なう事はサセプターの形状が大型化したり複雑になるにつれて難しくなり、しかもその寿命が 100 バッチ程度のため、極めて高コストになってしまう。

そこで本発明は上述の従来技術における問題点を解決するもので、その目的とするところは、

1. 基板上での光照度が均一になる様な反射鏡及びレイアウトを有するランプ加熱炉を用いることにより、基板の表面温度の分布を減少する。
2. 透明石英に対する透過率が高く、基板に対するそれが低い様な波長帯の光照射により基板のみを選択的加熱し、反応管及び、カーボンサセプターからの輻射熱による原料ガスの加熱、反応、微粒子の生成を抑制する。
3. 化学的に安定でかつ安価な透明石英をサセプターに用いることにより、SiO コーティングを施したカーボン製サセプターに要する分だけ、薄膜製造コストを低減する。

ことにある。

〔問題を解決するための手段〕

本発明の化合物半導体薄膜の製造法においては透明石英を用いた反応管内へ有機金属化合物及び水素化物を気体にて導入し、熱分解させることにより化合物半導体薄膜を形成する有機金属気相熱分解法(MOCVD法)において、透明体サセプターに化合物半導体を形成すべき基板をセットし、該基板の加熱源として光を用いることを特徴とする。本発明は、GaAs, InP, GaP, InGaAsPなどに代表されるⅢ-V族化合物半導体、ZnS, ZnSe, ZnSSe, ZnTe, CdTeなどに代表されるⅡ-VI族化合物半導体への応用が可能である。

〔作用〕

第4図には、透明石英⑬, ZnSe⑭, ZnS⑮, GaAs⑯, Si⑰, InP⑱, GaP⑲の透過率の波長依存性を示す。透明石英は0.2~3μmの波長帯の光に対してほぼ透明である。またZnSe, ZnS, GaAs, Si, InP, GaPはそれぞれに固有のバンドギャップに相当

。基板と同じ材料が加熱源である光を吸収して示す温度を熱電対によってモニターすることにより、基板温度を知ることができる。熱電対はその先端部がなるべく基板の近くにあり、しかも基板と同じ様なガス流を受ける位置にセットする。これにより、基板温度を一層正確にモニターできる。⑩は基板加熱用のランプである。少なくとも反応管①の直径と同程度の長さを有する発光体⑩と放物面からなる鏡⑪により、ひとつのユニットが構成される。発光体⑩から発せられた光は、放物面鏡⑪によって反射されて、ひとつのランプユニットの幅にはほぼ等しい等強度ビームとなる。ランプユニットを反応管の長手方向に配列することにより、発光体⑩の長さと同数のユニットの数でまわる領域に一定強度の光を照射することができる。第1図においては、ランプユニットの配列が、反応管①に平行になっているが、必ずしも反応管①と平行である必要はなく、基板②と平行にしてもよい。

第2図, 3図は上述したランプユニットの構成

する波長において透過率が急激に増加している。この波長より短い波長の光はそれぞれの半導体材料に吸収され、長い波長の光はその一部が吸収される。従って、透明石英において透過率の高い0.2~3μmの光を加熱源として照射することにより、透明石英製の反応管及び、サセプターを加熱することなく基板の加熱が可能となる。

〔実施例1〕

第1図には本発明で用いるMOCVD装置の概略図を示す。透明石英製の反応管①はバルブ②, ④を介してそれぞれ腐ガス処理系及び排気系へと接続されている。キャリアーガスで所定濃度に希釈された有機金属化合物及び、水素化物、アルキル化合物はそれぞれ原料ガス導入管③, ⑤を通して反応管へ供給される。反応管と同じ光透過性を有する透明石英製サセプター⑥の上に薄膜を形成しようとする基板⑦がセットされている。このサセプターはガスの流れに対して数度~十度程度の傾きをもつ様に設計されている。⑥は先端を基板⑦と同じ材料の小片で覆った熱電対である

及び光線軌跡を示す概略図である。第3図からもわかる様に、ランプユニットから発する光には、発光体からの直接光⑩と反射光⑪とがある。より精度よく照射強度を一定にするためには第3図における⑩(破線で示した)のごとく直接光をさえぎる様な遮光体を設ければよい。第1図において⑩は反応管①及びサセプター⑥と同質の透明石英からなる遮光体層である。これによりランプから発せられる光のうち石英が吸収する波長帯の光を除くことができ、反応管①及びサセプター⑥の温度上昇を防止する。遮光体層の厚さは使用するランプの種類と光の強度に応じて決めればよい。

Ⅱ族, Ⅲ族などの有機金属化合物及びⅤ族, Ⅵ族などのアルキル化合物は、シリンダーに封入されている。常温で液体の場合は固化しない適当な温度において、また常温で固体の場合は融点以上の適当な温度においてキャリアーガスでバブリングすることにより気化される。従ってキャリアーガスの流量により原料供給量を制御できる。気化された原料はキャリアーガスで希釈された後に、

反応管へ導入される。V族、VI族の水素化合物は、ポンプから供給し、キャリアーガスで希釈された後に反応管へ導入される。以下具体的な化合物半導体薄膜の製造について実施例を示す。基板加熱の光源には赤外線ランプを用いた。定格出力時におけるランプのエネルギー分光分布を第2図の④に示す。このランプにより、GaP, GaAs, InP, Siが容易に加熱できる。以下の実施例で、化合物半導体薄膜の具体的製造プロセスについて述べる。

(実施例2)

(100)面、(100)面から2°又は5°オフした面、または(111)面においてスライスし、鏡面研磨したヒ化ガリウム(GaAs)、リン化ガリウム(GaP)、シリコン(Si)の単結晶基板にトリクロルエチレン、アセトン、メタノールなどによる有機洗浄を超音波振動を印加しつつ行なう。しかる後に基板表面をエッチングする。エッチング条件は以下のとおりである。

程度のキャリアーガスを流し、昇温を開始する。キャリアーガスとしては純度99.9999%のHeまたは純化装置を通過させたH₂を用いた。赤外線ランプの出力は、熱電対の起電力をコントローラーに入力することによってあらかじめコントローラーに設定された温度プログラムに従い、PID制御される。基板温度が設定温度に到達し、安定した後原料ガスの供給を開始する。原料としてジアルキル亜鉛、ジアルキル硫黄、硫化水素を用いることにより、ZnSのエピタキシャル成長が可能となる。条件は下記の通りである。

基板温度 450℃

原料導入口から基板までの距離 10~20cm

ジアルキル亜鉛のパブリング量

ジメチル亜鉛 -20℃ 10 μl/min

ジエチル亜鉛 0℃ 100 μl/min

ジアルキル硫黄のパブリング量

ジメチル硫黄 -20℃ 120 μl/min

ジエチル硫黄 0℃ 120 μl/min

キャリアーガスで希釈した2%

GaAs 基板 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O=3:1:1(体積比)

室温 2min

GaP 基板 H₂O₂:HNO₃=3:1(体積比)

室温 30sec

Si 基板 HF:H₂O=4:1(体積比)

室温 60sec

エッチング終了後、純水及び有機洗浄を行なう。基板表面をN₂ブローにより乾燥した後に、反応管の内にセットする。熱電対の先端には、用いる基板と同じ材料のチップをかぶせておく。石英製サブスター、及び反応管にはあらかじめ以下に述べる処理を施しておく。水により充分に表面の付着物を除去した後にフッ酸の希薄溶液で、表面をエッチングする。純水及び有機洗浄を行なった後に、真空引きをし、抵抗加熱炉によって外部加熱を行ない空焼きをする。これらの処理により石英製サブスター及び反応管が清浄化できる。

基板セット後反応管内を真空引きし、系内の吸着ガス、残留ガスを除去する。キャリアーガスを導入して反応管内圧を常圧に戻した後、1~2L/min

H₂S供給量 100 μl/min

反応圧 常圧

キャリアーガスを含む全ガス流量 4.5 L/min

成長時間 90min

上記条件によって気化したジアルキル亜鉛とジアルキル硫黄を混合した後に図1における原料導入管④より導入する。この時、ジアルキル亜鉛、ジアルキル硫黄の供給量はそれぞれ約2×10⁻⁴ mol/min及び1×10⁻⁴ mol/minである。ジアルキル亜鉛とジアルキル硫黄の組み合わせ4種類はどれでも良い。硫化水素は原料導入管⑤より供給される。

所定時間の薄膜成長を行なった後、原料の供給をストップし冷却する。冷却中はHeを1~2 L/min流しておく。成長膜の熱エッチを防ぐためにHe希釈2%のH₂Sを50~60 μl/min程度流しながら冷却してもよい。基板が室温にもどたら、反応管内部を排気し系内に残留する反応ガスを除去する。系内を大気圧にもどした後に基板を取り出す。この時に得られたZnS膜の厚さは

約 $1 \mu\text{m}$ 、成長速度は約 $0.7 \mu\text{m/hr}$ であった。

1 インチのウエハー上に上述のプロセスに従って、ZnS 膜の成長を行なったところ形成された膜は均一な干渉色を示し、膜厚分布は 5% 以下であった。走査型電子顕微鏡により得られた膜の表面モロロジーを観察したところ、従来法における高周波加熱炉を用いて成長を行なった膜、例えば J. Crystal growth 59 (1982) 148 などにおいて見られた数 $1000 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の周期を有する凹凸が 1000 \AA 以下の小さな凹凸を有するだけになり、表面の平坦性が向上していることがわかった。X 線ロックングカーブの半値幅は $0.3 \sim 0.5^\circ$ と良好な値を示し、電子線回折 (BEBED) 像の観察から得られた膜が単結晶膜であることが判明した。

〔実施例 3〕

〔実施例 2〕と同様にして ZnSe のエピタキシャル成長が可能である。基板には GaAs を用いた。

ジアルキル硫黄又はジアルキルセレンを混合して封入し、両者を同時に供給することもできる。ジアルキル亜鉛と、それに等量のジアルキル硫黄又はジアルキルセレンを混合した場合、任意の圧力において一定の沸点を示し、その値は個々の成分とは異なっていた。〔実施例 2, 3〕と同じ成長条件において、ジアルキル亜鉛、ジアルキル硫黄、ジアルキルセレンの代りに、前出の混合物を下記の条件で供給した。

混合物のパブリング量

イ. ジエチル亜鉛—ジエチル硫黄	0℃
	100 ml/min
ロ. ジメチル亜鉛—ジエチル硫黄	0℃
	30 ml/min
ハ. ジメチル亜鉛—ジメチル硫黄	20℃
	50 ml/min
ニ. ジエチル亜鉛—ジメチル硫黄	0℃
	50 ml/min
ヘ. ジエチル亜鉛—ジエチルセレン	0℃
	110 ml/min

条件は下記の通りである。

基板温度 450℃

原料導入口から基板までの距離 10~20 cm

ジアルキル亜鉛のパブリング量

ジメチル亜鉛 20℃ 10 ml/min

ジエチル亜鉛 0℃ 100 ml/min

ジエチルセレンのパブリング量

15℃ 120 ml/min

キャリアーガスで希釈した 2% H_2S の供給量 100 ml/min

キャリアーガスを含む全ガス流量 4.5 L/min

成長時間 90 min

成長プロセスは〔実施例 1〕と同様である。

成長速度は約 $1 \mu\text{m/hr}$ で 1 インチウエハー上での膜厚分布は 4~5% 程度であった。

〔実施例 4〕

〔実施例 2, 3〕においては、ジアルキル亜鉛と、ジアルキル硫黄及びジアルキルセレンを、別々のシリンダーから供給し、途中で混合したがあらかじめ 1 つのシリンダー内にジアルキル亜鉛と

トネ. ジメチル亜鉛—ジエチルセレン 0℃

20 ml/min

上記の条件イ~^ホにより ZnS のエピタキシャル成長が GaAs, GaP, Si 基板上に、又ホ~へにより GaAs 基板上に ZnSe のエピタキシャル成長ができた。得られた単結薄膜の薄質及び均一性は〔実施例 2, 3〕で得られたものと同等であった。

〔実施例 5〕

〔実施例 2〕に従い、InP 基板上への InP のホモ・エピタキシャル成長も可能である。

条件は下記の通りである。

基板のエッチング条件

ステップ 1. $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$
(体積比)

60℃ 1 min

ステップ 2. $\text{Br}_2 : \text{メタノール} = 0.5 : 2.0$

(体積比)

室温 2 min

トリエチルインジウムのバブリング量

55℃ 100mm

トリエチルホスフィンのバブリング量

25℃ 120mm

キャリアガスで希釈した2%PH₃の供給量

100ml/min

上記以外の条件及びプロセスは〔実施例2〕に準じて行なう。このとき成長速度は、約0.5μm/hrであり、1インチウエハー内での膜厚分布は3~5%程度であった。

この他、原料ガスの種類を増やすことにより、InP基板上へのInGaAs, InGaAsPなどの多元混合のエピタキシャル成長もできる。GaAs基板上へのGaAs, AlGaAs, InGaAsP, AlGaInP, ZnSSe, などの多元混合のエピタキシャル成長も同様の条件及びプロセスにより実施できる。さらに加熱に用いるランプの発光波長を選べば、ZnS, ZnSeも基板として用いることができる。

用いる製造装置の主要断面図。

- 1 …… 透明石英製反応管
- 2, 3 …… バルブ
- 4, 5 …… 原料ガス導入管
- 6 …… 透明石英製サセプター
- 7 …… 基板
- 8 …… 熱電対
- 9 …… 基板加熱用ランプ
- 10 …… 発光体
- 11 …… 放物面鏡
- 12 …… 遮光体層

第2図は、実施例で用いたランプユニットの構成を示す概略図

第3図は、実施例で用いたランプユニットにおける光線軌跡を示す概略図

- 12 …… 発光体からの直接光
- 13 …… 反射光
- 14 …… 遮光体

第4図は、透明石英及び各種単結晶基板の分光特性を実施例で用いたランプの分光分布を示した

〔発明の効果〕

以上述べた様に本発明によれば、透明石英製のサセプター上にセットした基板を、放物面状の反射面を有するランプから発生される光によって加熱することにより、基板のみを局部的に均一に加熱することができる様になった。これにより、大型基板の上に良質の化合物半導体薄膜を均一に製造できるという効果を有する。さらに、化学的に安定な石英を、高価なうえに寿命の短いSiCコーティング付カーボンサセプターの代りに使用することにより、薄膜製造におけるランニングコストの低下と、サセプターの経時的劣化に伴なう、薄膜の膜質のバラツキを減少するという効果もあわせて有する。

半導体レーザー、光検出器、及びOBCなどに要求される良質な化合物半導体薄膜の製造に際して、本発明の寄与するところは大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の化合物半導体薄膜製造法で

図

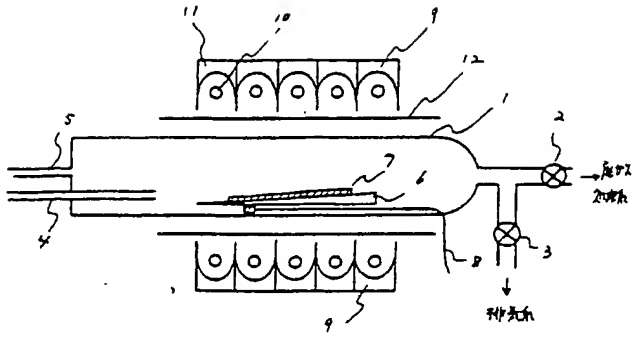
- 15 …… 透明石英
- 16 …… ZnSe
- 17 …… ZnS
- 18 …… GaAs
- 19 …… Si
- 20 …… InP
- 21 …… GaP
- 22 …… 実施例で用いたランプの分光分布

以上

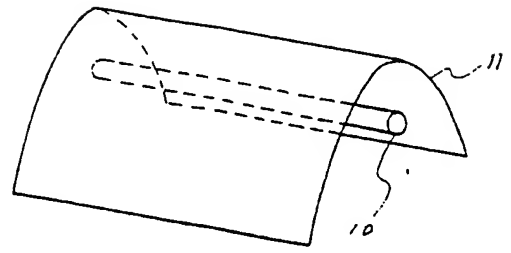
出願人 株式会社諏訪精工舎

代理人 弁理士 最上

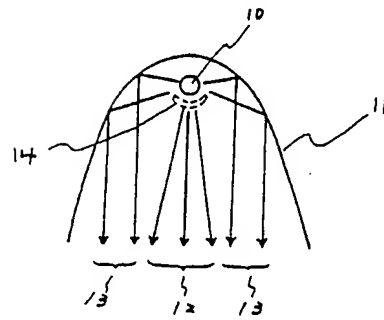




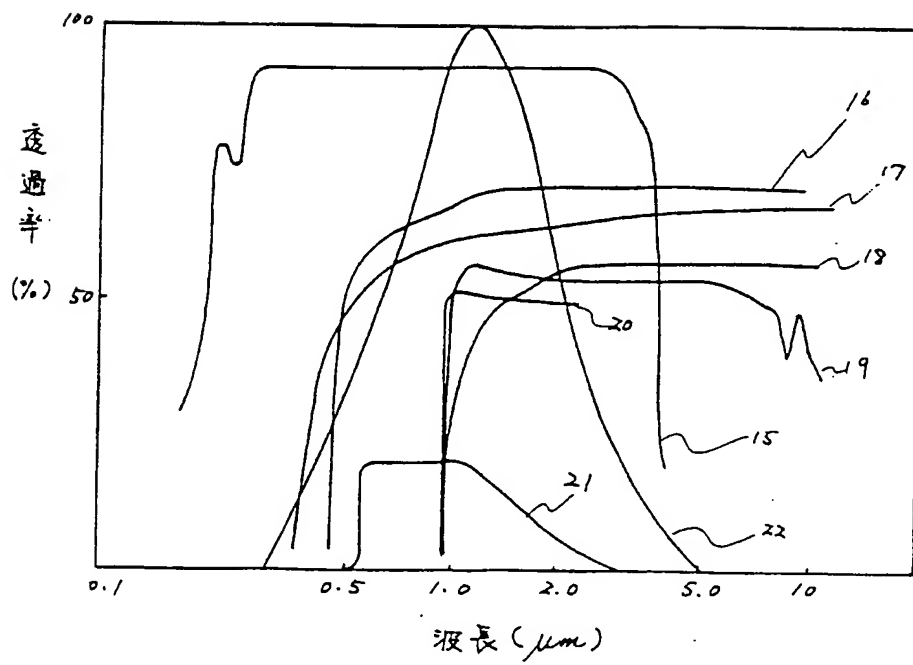
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図